UEBER DIE EINWIRKUNG VON SULFONSÄURECHLORIDEN AUF o-AMIDOBENZAMID.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT ZU ROSTOCK

VORGELEGT

VON

ERNST FRANKE.

LEIPZIG,
JOHANN AMBROSIUS BARTH.
1891.

Referent: Prof. Dr. Michaelis.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

SEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0064

Weddige[1]) und Körner[2]) zeigten durch ihre Arbeiten über Orthoamidobenzamid, dass Derivate desselben, in welchen ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch ein Carbonsäureradical vertreten ist, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, durch Einwirkung von Alkalien und durch Kochen mit Wasser, unter Abspaltung von einem Molekül Wasser, in Anhydroverbindungen übergehen.

Es schien deshalb nicht uninteressant zu sein, die Einwirkung von Sulfonsäurechloriden auf o-Amidobenzamid zu studiren und zu prüfen, ob die Sulfonsäureverbindungen sich den Carbonsäurederivaten analog verhalten.

Auf Anregung des Hrn. Prof. Dr. Weddige stellte ich Versuche über die Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid, Methylsulfonsäurechlorid und Sulfurylchlorid auf o-Amidobenzamid an.

Darstellung von Benzolsulfon-o-Amidobenzamid:

$$C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHSO_2C_6H_5\end{cases}.$$

Dasselbe entsteht durch Zusammenbringen von 1 Mol. Benzolsulfonsäurechlorid mit 1 Mol. o-Amidobenzamid. Das Gemisch der beiden Substanzen erwärmt sich ziemlich stark und verflüssigt sich zu einer schmierigen Masse, welche jedoch bald fest wird. Das so erhaltene Produkt riecht noch stark

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **36**, 143. [2]) Das. S. 156.

nach Benzolsulfonsäurechlorid. Zur Entfernung desselben wurde es einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und zuletzt mit warmem Wasser versetzt. Die Masse wurde sodann auf ein Filter gebracht, abgesaugt und mit warmem Wasser nachgewaschen. Zur Reindarstellung wurde der Körper aus heissem Benzol oder aus heissem Wasser umkrystallisirt. Seine Zusammensetzung wurde durch eine vollständige Analyse festgestellt.

1. 0,2928 Grm. Substanz lieferten 26 Ccm. Stickstoff bei 11° und 747 Mm. Druck, entsprechend 10,40 % N.

2. 0,1486 Grm. Substanz gaben 0,3078 Grm. Kohlensäure und 0,0562 Grm. Wasser, entsprechend 56,46 % C und 4,17 % H.

3. 0,3992 Grm. Substanz gaben 0,8258 Grm. Kohlensäure und 0,1574 Grm. Wasser = 56,41 % C und 4,38 % H.

4. 0,1946 Grm. Substanz gaben 0,1670 Grm. Baryumsulfat = 11,76 % S.

	Berechnet für $C_6H_4\langle^{CONH_2}_{NHSO_2C_6H_5}$:		Gefunden:			
			1.	2.	3.	4.
C_{13}	156	56,52 %	—	56,46	56,41	—
H_{12}	12	4,35 „	—	4,17	4,38	—
N_2	28	10,14 „	10,40	—	—	—
S	32	11,60 „	—	—	—	11,76
O_3	48	17,39 „	—	—	—	—
	276	100,00 %.				

Das Benzolsulfon-o-Amidobenzamid ist also nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_6H_4\langle^{CONH_2}_{NH_2} + C_6H_5SO_2Cl = HCl + C_6H_4\langle^{CONH_2}_{NHSO_2C_6H_5}.$$

Benzolsulfon-o-Amidobenzamid bildet, aus Benzol oder heissem Wasser umkrystallisirt fast weisse Nadeln, welche bei 166°—167° schmelzen. In beiden Lösungsmitteln war dasselbe nur äusserst schwer löslich. In kaltem Wasser und Petroläther ist es vollständig unlöslich, während es von Alkohol sehr leicht aufgenommen wird. Durch Kochen mit Wasser war den Analysen zufolge keine Anhydridbildung eingetreten; die Sulfonsäurederivate des o-Amidobenzamids verhalten sich also anders als die Carbonsäurederivate.

Darstellung des Benzolsulfon-o-Amidobenzoësäure-äthyläthers: $C_6H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\NHSO_2C_6H_5\end{cases}$.

o-Amidobenzoësäureäthyläther[1]) wurde nach Kolbe durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine äthylalkoholische Lösung von Isatosäure und Zersetzen des gebildeten salzsauren Salzes mit Wasser dargestellt. Auf denselben liess ich in ätherischer Lösung Benzolsulfonsäurechlorid einwirken; dasselbe wurde unter stetem Umschütteln zugesetzt. Nach wenig Augenblicken gerieth der Aether ins Sieden, welches aufhörte, sobald die Umsetzung zwischen Benzolsulfonsäurechlorid und o-Amidobenzoësäureäthyläther vollendet war. Der Aether wurde auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand noch einige Zeit lang im Oelbad bei 130° erhitzt und sodann aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Im Filtrat schieden sich weisse, quadratische Säulen aus, deren Schmelzpunkt bei 92,5° liegt. In Wasser ist der Benzolsulfon-o-Amidobenzoësäureäthyläther unlöslich, während er in absolutem Alkohol sehr leicht löslich ist.

Stickstoffbestimmung.

0,4180 Grm. Substanz lieferten bei 17° und 753 Mm. Druck 16,8 Ccm. Stickstoff = 4,62 % N.

	Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\NHSO_2C_6H_5\end{cases}$:	Gefunden:
N	4,59	4,62 %.

Einwirkung von wässrigem und alkoholischem Ammoniak sowie von alkoholischem Methylamin auf Benzolsulfon-o-Amidobenzoësäureäthyläther.

Schliesst man Benzolsulfon-o-Amidobenzoësäureäthyläther mit wässrigem Ammoniak im Rohr ein und erhitzt etwa sieben Stunden lang auf 140°, so erhält man das Benzolsulfon-o-Amidobenzamid vom Schmelzp. 166°—167°. Mit alkoholischem Ammoniak war bei dieser Temperatur keine Umsetzung erfolgt, wohl aber bei 12 Stunden andauerndem Erhitzen auf 160°.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **30**, 474.

Auch hier hatte sich, gleichwie beim wässrigen Ammoniak, Benzolsulfon-o-Amidobenzamid nach folgender Gleichung gebildet:

$$C_6H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\NHSO_2C_6H_5\end{cases} + NH_3 = C_2H_5.OH + C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHSO_2C_6H_5\end{cases}.$$

Schliesst man Benzolsulfon-o-Amidobenzoësäureäthyläther mit alkoholischem Methylamin im Rohr bei 140° ein, so erhält man einen Körper, welcher mit dem später beschriebenen Methylderivat vom Schmelzp. 114° identisch ist.

$$C_6H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\NHSO_2C_6H_5\end{cases} + NH_2CH_3 = C_2H_5.OH + C_6H_4\begin{cases}CONHCH_3\\NHSO_2C_6H_5\end{cases}.$$

Einwirkung von Jodmethyl auf Benzolsulfon-Amidobenzamid.

1 Mol. Benzolsulfon-o-Amidobenzamid wurde mit 1 Mol. Jodmethyl im Rohr bei 100° erhitzt. Nach etwa 6 Stunden wurde der Röhreninhalt, welcher krystallinisch war, untersucht. Eine Schmelzpunktsbestimmung ergab, dass das Benzolsulfon-o-Amidobenzamid unverändert wieder auskrystallisirt war. Dasselbe wurde wiederum mit Jodmethyl eingeschlossen und bei verschiedenen Temperaturen, zwischen 120° — 160° erhitzt. Nach jedesmaligem Oeffnen des Rohres zeigte sich, dass eine Einwirkung nicht stattgefunden hatte, da der resultirende Körper stets die Eigenschaften des Benzolsulfon-o-Amidobenzamids besass. Die Bildung eines Jodmethyladditionsproduktes scheint also unter diesen Umständen nicht von Statten zu gehen. Ebenso misslang die Darstellung eines Methylderivats mittelst alkoholischen Kalis und Jodmethyls.

Salze des Benzolsulfon-o-Amidobenzamids.

Das Kaliumsalz wurde durch Vermischen molekularer Mengen alkoholischen Kalis und in Alkohol gelösten Benzolsulfon-o-Amidobenzamids dargestellt. Dasselbe krystallisirt nach Tage langem Stehen in weissen, seideglänzenden Nadeln; es ist in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Salzlösungen von Schwermetallen Niederschläge, so mit Quecksilberchlorid einen weissen, unlöslichen, mit Zinnchlorür

einen weissen krystallinischen; derselbe geht beim Kochen in Lösung, fällt in der Kälte jedoch wieder aus. Mit Kupfersulfat entsteht ein blaugrüner, unlöslicher Niederschlag. Salpetersaures Silber erzeugt einen weissen, voluminösen Niederschlag, derselbe ist auch in der Hitze nicht löslich, verliert aber sein voluminöses Aussehen und setzt sich als feines, weisses Pulver am Boden des Gefässes ab.

0,3156 Grm. des bei 100°—105° getrockneten Silbersalzes gaben 0,0899 Grm. metallisches Silber, entsprechend 28,48 %.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}AgN_2SO_3$:	Gefunden:
Ag	28,19	28,48 %.

Um ein salzsaures Salz vom Benzolsulfon-o-Amidobenamid darzustellen, wurde dasselbe mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft. Analysen gaben nie übereinstimmende Resultate. Man darf daher annehmen, dass beim Kochen mit concentrirter Salzsäure das Benzolsulfon-o-Amidobenzamid vollständige Zersetzung erleidet. Auf die Zersetzungsprodukte konnte nicht weiter eingegangen werden.

Benzolsulfon-o-Amidobenzamid bildet also kein salzsaures Salz, wie irrthümlicher Weise in einer kurzen Mittheilung von mir[1]) angegeben wurde.

Darstellung des Anhydrobenzolsulfon-o-Amidobenzamids aus Benzolsulfon-o-Amidobenzamid.

In einer vorläufigen Mittheilung veröffentlichte ich die Darstellungsweise des Anhydrobenzolsulfon-o-Amidobenzamids.[2]) Es ist dort angegeben, dass sehr leicht und unter verschiedenen Bedingungen das Benzolsulfon-o-Amidobenzamid 1 Mol. Wasser abspalte und in ein Anhydrid übergehe. Diese Umwandlung vollziehe sich schon durch Auflösen des Amids in Alkohol, ferner durch Erhitzen desselben auf etwa 210°, durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid, sowie durch Auflösen in verdünnter Natronlauge und Fällen mit Salzsäure. Das so gebildete Anhydrid krystallisire aus Alkohol in fast weissen, bei 145°—146° schmelzenden Nadeln, wäre selbst in heissem Wasser kaum, in Alkohol leicht löslich. Seine Zusammensetzung entspräche der Formel: $C_{13}H_{10}N_2SO_2$.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 42, 271. [2]) Das.

Analysen:

1. 0,1364 Grm. Substanz gaben 0,3036 Grm. Kohlensäure und 0,0498 Grm. Wasser, entsprechend 60,70 % C und 4,03 % H.

2. 0,3844 Grm. Substanz gaben 0,8496 Grm. Kohlensäure und 0,1300 Grm. Wasser, entsprechend 60,28 % C und 3,75 % H.

3. 0,1668 Grm. Substanz lieferten 16,2 Ccm. Stickstoff bei 20° und 750 Mm. Druck = 10,95 % N.

4. 0,1566 Grm. Substanz lieferten 14,7 Ccm. Stickstoff bei 16° und 755 Mm. B. = 10,87 % N.

5. 0,2488 Grm. Substanz gaben 0,2240 Grm. Baryumsulfat = 12,34 % S.

6. 0,4854 Grm. Substanz gaben 0,4448 Grm. Baryumsulfat = 12,58 % S.[1])

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2SO_2$:		Gefunden:					
			1.	2.	3.	4.	5.	6.
C_{13}	156	60,47 %	60,70	60,28	—	—	—	—
H_{10}	10	3,88 „	4,08	3,75	—	—	—	—
N_2	28	10,85 „	—	—	10,95	10,87	—	—
S	32	12,40 „	—	—	—	—	12,34	12,58
O_2	32	12,40 „	—	—	—	—	—	—
	258	100,00 %						

Die Zahlen stimmen für Anhydrobenzolsulfon-o-Amidobenzamid, welches nach der folgenden Gleichung entstanden ist:

$$C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHSO_2C_6H_5\end{cases} - H_2O = C_6H_4\begin{cases}CONH\\|\\N{=}SOC_6H_5\end{cases}.$$

Die Analysen beweisen nun zwar bestimmt das Vorhandensein der Anhydroverbindung vom Benzolsulfon-o-Amidobenzamid, es ist mir aber nicht gelungen, diesen Körper unter den oben angegebenen Bedingungen zum zweiten Male darzustellen. Alle Versuche waren vergeblich.

Es wurde jedoch in dem Phosphorpentachlorid ein geeignetes Mittel gefunden, dem Benzolsulfon-o-Amidobenzamid ein Molekül Wasser zu entziehen und so ganz beliebige Mengen einer Anhydroverbindung darzustellen, welche mit der in der vorläufigen Mittheilung beschriebenen in allen Punkten übereinstimmt.

---

[1]) Die Schwefelbestimmungen wurden nach Sauer, Zeitschr. f. analyt. Chemie **12**, 178, ausgeführt.

Darstellung von Anhydrobenzolsulfon-o-Amidobenzamid durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzolsulfon-o-Amidobenzamid.

$$C_6H_4\begin{cases}CONH\\ |\\ N=SOC_6H_5\end{cases}.$$

Man mischt molekulare Mengen Benzolsulfon-o-Amidobenzamid und Phosphorpentachlorid in einem Erlenmeyer'schen Kolben und erwärmt im Oelbade auf 60°—70°. Bei dieser Temperatur schmilzt der Kolbeninhalt zusammen. Man steigert die Temperatur sodann auf 120° und erhält dieselbe einige Zeit. Bei einem zweiten Versuche wurde auf 175° erhitzt; es zeigte sich, dass durch diese Temperaturerhöhung eine bessere Ausbeute erreicht worden war. Die Anhydridbildung scheint demnach schon bei niederer Temperatur zu beginnen, jedenfalls aber erst bei 175° vollendet zu sein. Man lässt sodann den Kolbeninhalt erkalten, extrahirt letzteren mit heissem Benzol und lässt verdunsten. Es scheiden sich gelb-braun gefärbte Nadeln aus; dieselben werden vom anhaftenden Benzol, durch Abpressen zwischen Fliesspapier, befreit und zur weiteren Reinigung in wässriger alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man analysenreine, jedoch meist noch schwach gelb gefärbte Nadeln, welche bei 145°—146° schmelzen.

0,2542 Grm. Substanz gaben 0,5618 Grm. Kohlensäure und 0,0946 Grm. Wasser, entsprechend 0,15322 Grm. C = 60,27 % C und 0,010511 Grm. H = 4,13 % H.

	Ber. f. $C_{13}H_{10}N_2SO_2$:	Gefunden:
C	60,47	60,27 %
H	3,88	4,13 „.

Eigenschaften des Anhydrobenzolsulfon-o-Amidobenzamids.

Dasselbe krystallisirt in reinem Zustande in schwach gelb gefärbten Nadeln, die constant bei 145° schmelzen. Das Anhydrid ist sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heissem Benzol, schwerer in Chloroform, Aether und Wasser. Ferner ist es leicht löslich in verdünnten Alkalien; aus diesen Lösungen erhält man es durch Fällen mit Mineralsäuren unver-

ändert wieder. Eine Analogie zwischen den Carbon- und Sulfonsäurederivaten des o-Amidobenzamids wäre also durch die Darstellung von Anhydrobenzolsulfon-o-Amidobenzamid constatirt.

Salze des Anhydrids.

Das Kalium- und Natriumsalz des Anhydrids erhält man, wenn molekulare Mengen Anhydrobenzolsulfon-o-Amidobenzamid und alkoholisches Kali, resp. Natrium zusammengebracht werden. Die Salze scheiden sich nach längerem Stehen in weissen Nädelchen ab.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde das reine Kaliumsalz in Wasser gelöst, und die Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt; es entsteht sofort ein flockiger, käsiger Niederschlag, der sich beim Kochen als weisses Pulver absetzt.

0,1346 Grm. des bei 105° getrockneten Silbersalzes, Krystallwasser war nicht vorhanden, lieferten 0,0392 Grm. metallisches Silber, entsprechend 29,12 % Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	29,59	29,12 %.

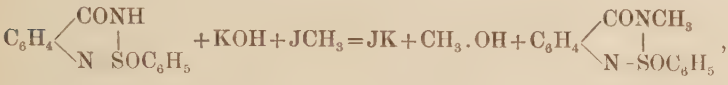
Ferner giebt die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit Salzlösungen von folgenden Schwermetallen Niederschläge, so mit Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Zinnchlorür, Kupfersulfat und Platinchlorid.

Gleich wie bei dem Benzolsulfon-o-Amidobenzamid war auch bei der Anhydroverbindung durch Kochen mit concentrirter Salzsäure vollständige Zersetzung eingetreten. Die Bildung eines salzsauren Salzes ist also ausgeschlossen.

Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Anhydrobenzolsulfon-o-Amidobenzamid.

Es wurden je ein Molekül Anhydrobenzolsulfon-o-Amidobenzamid, Kalihydrat in absolut alkoholischer Lösung und Jodmethyl im Rohr eingeschlossen und im Paraffinbade auf 120° erhitzt. Das Rohr zeigte beim Oeffnen keinen Druck, die braun gefärbte Flüssigkeit wurde von den Jodkaliumkrystallen, die leicht als solche erkannt wurden, abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Hälfte seines Volumens eingeengt. Die Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einem

Brei von kleinen, weissen Nädelchen, die aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt bei 114° schmelzen. In kaltem Wasser, Petroläther ist dieser Körper unlöslich, etwas löslich in der Siedhitze, jedoch leicht löslich in heissem Benzol, Aether und Alkohol. Die Bildung dieses Methylderivates ist aber, wie die nachfolgenden Analysen beweisen, nicht nach folgender Gleichung verlaufen:

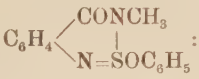


sondern es ist das Methylderivat vom Benzolsulfon-o-Amidobenzamid,

entstanden, welches direct aus demselben durch Einwirkung von Jodmethyl und Kali, wie schon oben erwähnt, nicht erhalten werden konnte, wohl aber durch Einschliessen von Benzolsulfon-o-Amidobenzoësäureäthyläther mit Methylamin im Rohr bei 140°.

1. 0,2367 Grm. Substanz lieferten 0,5020 Grm. Kohlensäure und 0,1038 Grm. Wasser, entsprechend 57,83 % C und 4,85 % H.

2. 0,2055 Grm. Substanz gaben bei 9° und 755 Mm. Druck 16,8 Ccm. Stickstoff = 9,76 % N.

Berechnet für :			Berechnet für  :			Gefunden:	
						1.	2.
C_{14}	168	57,93 %	C_{14}	168	61,76 %	57,83	—
H_{14}	14	4,83 „	H_{12}	12	4,41 „	4,85	—
N_2	28	9,66 „	N_2	28	10,29 „	—	9,76
S	32	11,04 „	S	32	11,76 „	—	—
O_3	48	16,55 „	O_2	32	11,76 „	—	—
	290	100,01 %		272	99,98 %		

Vom Anhydrobenzolsulfon-o-Amidobenzamid konnte ein Additionsprodukt vermittelst Jodmethyls, ebenso wie bei dem Benzolsulfon-o-Amidobenzamid, nicht erhalten werden.

Darstellung von Benzolsulfon-o-Amidobenzmethylamid.

$$C_6H_4\begin{cases}CONHCH_3\\NHSO_2C_6H_5\end{cases}.$$

Man bringt 1 Mol. o-Amidobenzmethylamid[1]) mit 1 Mol. Benzolsulfonsäurechlorid im Erlenmeyer'schen Kolben zusammen. Unter Erwärmen verflüssigt sich das Gemisch und erstarrt dann allmählich zu einem Brei. Aus demselben erhält man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol einen Körper, der bei 114° schmilzt und ganz die Eigenschaften des schon beschriebenen Methylderivates besitzt.

Anhydrobenzolsulfon-o-Amidobenzmethylamid konnte auf keine Art und Weise erhalten werden. Die angewandte Substanz schied sich, in Alkalien gelöst und mit Säuren gefällt, mit Phosphorpentoxyd behandelt u. s. w., stets unverändert wieder aus. Zuletzt wurde der Versuch wie bei dem Benzolsulfon-o-Amidobenzamid mit Phosphorpentachlorid angestellt. Die Einwirkung ging zwar ganz in der dort angegebenen Art und Weise von Statten, aber der mit Benzol extrahirte Rückstand bestand aus einem braunen, amorphen Pulver, aus welchem sich nichts Fassbares isoliren liess. Die Benzolsulfonsäurederivate des o-Amidobenzamids, in denen ein Wasserstoffatom durch die Methylgruppe ersetzt ist, scheinen also bedeutend beständiger zu sein, als die einfachen Benzolsulfonsäurederivate. Als Beweis hierfür scheint auch die Bildung des wasserhaltigen Methylderivates aus dem Anhydrobenzolsulfon-o-Amidobenzamid mit Jodmethyl und Kalihydrat zu sprechen.

o-Methylamidobenzamid,

$$C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHCH_3\end{cases}.$$

Nach Weddige[2]) entsteht dasselbe aus gleichen Molekülen o-Amidobenzamid und Jodmethyl in äthylalkoholischer Lösung.

[1]) Weddige, Journ. f. prakt. Chem. [2] **30**, 150.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **30**, 152.

Die Zersetzung des gebildeten jodwasserstoffsauren Methylamidobenzamids erfolgt mit Ammoniak; die so erhaltene Base schmilzt bei 159°. Die Ausbeute wird als eine schlechte bezeichnet. Um bessere Resultate zu erzielen, schloss ich nicht mit Aethylalkohol, wie oben angegeben, sondern mit Methylalkohol ein. Das erhaltene Produkt wurde in gleicher Weise behandelt; dasselbe krystallisirte aber nicht mehr in Blättchen vom Schmelzp. 159°, sondern in Nadeln, welche bei 139° schmelzen. Die Verbindung musste also eine ganz andere sein.

1. 0,2328 Grm. Substanz gaben 34,5 Ccm. Stickstoff bei 12° und 742 Mm. Druck, entsprechend 17,17 % N.

2. 0,1347 Grm. Substanz gaben 19,5 Ccm. Stickstoff bei 12° und 742 Mm. Druck, entsprechend 16,78 % N.

Diese Zahlen stimmen für ein Dimethylamidobenzamid von folgender empischer Formel: $C_9H_{12}N_2O$.

	Berechnet für $C_9H_{12}N_2O$:	Gefunden:	
		1.	2.
N	17,07	17,17	16,78 %.

Knape[1]), der zu gleicher Zeit auf diese Bildungsweise gestossen war, hat dieses Dimethylamidobenzamid näher untersucht und beschrieben.[2]) Die alte von Weddige angegebene Bildungsweise musste also fest gehalten werden. Ich erhielt nun dadurch bessere Ausbeute, dass ich den Röhreninhalt, o-Amidobenzamid und Jodmethyl in äthylalkoholischer Lösung, bei 100° zwei bis drei Tage lang im Wasserbade erhitzte.

Darstellung von Benzolsulfon-o-Methylamidobenzamid, $C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\NCH_3SO_2C_6H_5\end{matrix}$.

Dasselbe bildet sich nicht, wie die bis jetzt dargestellten Abkömmlinge des o-Amidobenzamids, durch directe Einwirkung in der Kälte. Zur Darstellung wurden die Reagentien, molekulare Mengen o-Methylamidobenzamid und Benzolsulfonsäurechlorid in einem Erlenmeyer'schen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt; die Einwirkung wurde dadurch fest-

[1]) Privatmittheilung.

[2]) Journ. f. prakt, Chem. [2] **43**, 225.

gestellt, dass der Inhalt zusammenschmolz. Das Rohprodukt wurde sodann aus sehr verdünntem Alkohol, in welchem es sehr leicht löslich ist, umkrystallisirt. Zur Reindarstellung wurde aus heissem Benzol, in welchem der Körper allerdings sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt. Im Filtrat schieden sich schöne, rhombische Blättchen aus, die bei 154° (uncorr.) schmelzen. Wie schon erwähnt, ist Benzolsulfon-o-Methylamidobenzamid in warmem Alkohol sehr leicht löslich; ebenso lösen verdünnte Alkalien dasselbe in der Wärme, Säuren scheiden es jedoch aus ihren Lösungen unverändert wieder ab. Die Ausbeute von Benzolsulfon-o-Methylamidobenzamid ist eine sehr schlechte, es mussten aus diesem Grunde die Versuche, Wasser abzuspalten, unterbleiben.

1. 0,3672 Grm. Substanz gaben bei 10° und 755 Mm. Druck 30 Ccm. Stickstoff, entsprechend 9,71 % N.

2. 0,2946 Grm. Substanz lieferten 0,6240 Grm. Kohlensäure und 0,1274 Grm. Wasser, entsprechend 57,77 % und 4,82 % H.

Berechnet für $C_6H_4\langle^{CONH_2}_{NCH_3SO_2C_6H_5}$:			Gefunden:	
			1.	2.
C_{14}	168	57,93	—	57,77 %
H_{14}	14	4,83	—	4,82 „
N_2	28	9,66	9,71 %	—

o-Amidobenzphenylamid oder Anthranilsäureanilid,

$$C_6H_4\langle^{CONHC_6H_5}_{NH_2}.$$

Die Enstehungsweise des Anilids correspondirt der des Amids; dasselbe wurde nach Kolbe[1]) durch Einwirkung von Anilin auf Isatosäure dargestellt. Es bildet aus Benzol umkrystallisirt farblose Nadeln, welche bei 130° schmelzen.

Darstellung von Benzolsulfon-o-Amidobenzphenylamid, $C_6H_4\langle^{CONHC_6H_5}_{NHSO_2C_6H_5}$.

Auch hier correspondirt die Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf das Anthranilsäureanilid der des Anthra-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **33**, 476.

nilsäureamids. Das Gemisch der beiden Substanzen erwärmt sich ziemlich stark und fliesst zu einer schmierigen Masse, die bald fest wird, zusammen. Folgende Gleichung erläutert die Bildung:

$$C_6H_4\begin{cases}CONHC_6H_5\\NH_2\end{cases} + C_6H_5SO_2Cl = HCl + C_6H_4\begin{cases}CONHC_6H_5\\NHSO_2C_6H_5\end{cases}.$$

Das Rohprodukt krystallisirt man öfter aus stark wässrigem Alkohol um, man erhält so einen schmutzig weissen Körper, der in Nadeln, vom Schmelzpunkt 144°—144,5°, krystallisirt. Eine qualitative Analyse lieferte den Beweis, dass das Produkt Schwefel enthält, die Einwirkung also im Sinne der angeführten Formel von Statten gegangen ist. Auch die folgenden Analysen bestätigen die Zusammensetzung dieser Verbindung.

1. 0,3668 Grm. Substanz gaben 25,2 Ccm. Stickstoff bei 14° und 752 Mm. Druck, entsprechend 7,99 % N.

2. 0,2322 Grm. Substanz lieferten 0,5490 Grm. Kohlensäure und 0,0932 Grm. Wasser, entsprechend 64,48 % C und 4,46 % H.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CONHC_6H_5\\NHSO_2C_6H_5\end{cases}$:			Gefunden:	
			1.	2.
C_{19}	228	64,77 %	—	64,48
H_{16}	16	4,55 „	—	4,46
N_2	28	7,95 „	7,99	—
S	32	9,09 „	—	—
O_3	48	13,64 „	—	—
	352	100,00 %		

o-Amidobenzoylphenylhydrazin,

$$C_6H_4\begin{cases}CONHNHC_6H_5\\NH_2\end{cases}.$$

o-Amidobenzoylphenylhydrazin bildet sich leicht nach E. v. Meyer und Bellmann[1]) durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Isatosäure in alkoholischer Lösung bei einer Temperatur von etwa 70°. Es krystallisirt in schönen gelben Nadeln, die bei 170° schmelzen.

Darstellung von Benzolsulfon-o-Amidobenzoylphenylhydrazin, $C_6H_4\begin{cases}CONHNHC_6H_5\\NHSO_2C_6H_5\end{cases}$.

Benzolsulfonsäurechlorid wirkt auf o-Amidobenzoylphenylhydrazin in der Kälte und bei Wasserbadtemperatur nicht ein,

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **33**, 493.

wohl aber im Oelbad bei 130°—140°. Es entsteht allerdings ein schwarzes, vollständig harziges Produkt, aus welchem durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln nichts Greifbares erhalten werden konnte. In Alkohol ist das Rohprodukt sehr leicht löslich, wurde aber, obwohl mit Thierkohle gekocht worden war, nach freiwilligem Verdunsten des Alkohols, als schmierige Masse wieder ausgeschieden. Dasselbe Verhalten zeigte dieses Produkt auch gegen alle übrigen Lösungsmittel. Zuletzt kochte ich es Stunden, ja Tage lang mit viel Wasser aus. Im Filtrat schieden sich etliche Kryställchen aus, dieselben wurden gesammelt und zu einer Stickstoffbestimmung benutzt.

0,0562 Grm. Substanz gaben bei 9° und 749 Mm. Druck 5,3 Ccm. Stickstoff, entsprechend 11,18 % N.

	Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CONHNHC_6H_5\\NHSO_2C_6H_5\end{cases}$:	Gefunden:
N	11,44	11,18 %.

Es wäre immerhin anzunehmen, dass diese Verbindung vorliegt, zumal auch eine qualitative Analyse die Gegenwart von Schwefel constatirt. Die Ausbeute dieses Körpers, der in kleinen, schmutzig weissen Nadeln krystallisirt und bei 140° bis 142° schmilzt, ist eine so schlechte, dass weitere Untersuchungen unterbleiben mussten. 10 Grm. o-Amidobenzoylphenylhydrazin lieferten etwa 0,06 Grm. der neuen Verbindung.

Andere Versuche, z. B. Einschliessen der Reagentien mit Benzol im Rohr, führten zu eben so schlechten Resultaten.

Versuche, aus dem Benzolsulfon-o-Amidobenzoylphenylhydrazin und dem vorher beschriebenen Benzolsulfon-o-Amidobenzanilid ein Molekül Wasser abzuspalten, mussten wegen Mangels an Substanz unterbleiben.

Darstellung von Methylsulfon-o-Amidobenzamid,

$$C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\NHSO_2CH_3\end{cases}.$$

Um zu vergleichen, ob Sulfonsäurechloride der Fettreihe ebenso auf o-Amidobenzamid einwirken würden, wie Sulfonsäurechloride der aromatischen Verbindungen, wurde o-Amidobenzamid mit Methylsulfonsäurechlorid zusammengebracht.

Letzteres wurde durch Zusammenreiben von getrocknetem methylsulfonsaurem Natron (bezogen aus der chemischen Fabrik von Marquart zu Bettenhausen bei Cassel) mit Phosphorpentachlorid dargestellt. Die Abscheidung des Chlorids geschah, nach Angabe Friedrich Mayer's[1]), mit Wasser. Da jedoch viel von demselben gelöst wurde, schüttelte ich mit Aether aus. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether auf dem Wasserbade vollständig vertrieben. Das zurückbleibende, charakteristisch riechende Oel wurde bei gewöhnlichem Drucke wiederholt destillirt. Der Siedepunkt liegt bei 160°—161° und nicht bei 150°—153°. Die Richtigkeit des von Nithack[2]) angegebenen Siedepunktes 160°—161° kann ich daher nur bestätigen.

Die Einwirkung von Methylsulfonsäurechlorid auf o-Amidobenzamid tritt bei gewöhnlicher Temperatur ein, denn das Gemisch beider Substanzen erwärmt sich ziemlich stark. Zur Vollendung der Reaction wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei das Produkt fest wurde. Dasselbe behandelt man mit Wasser und einem kleinen Zusatz von Alkohol; in der Wärme ist es löslich, scheidet sich aber in der Kälte als krystallinischer Körper wieder aus. Bei nochmaligem Umkrystallisiren wurde nur Wasser angewandt. Der Körper scheidet sich in fast weissen, sehr dünnen Säulen ab, welche bei 156°—157° schmelzen. Seine Entstehung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\NH_2\end{matrix} + CH_3SO_2Cl = C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\NHSO_2CH_3\end{matrix} + HCl$$

Auch die folgenden Analysen bestätigen seine Zusammensetzung.

1. 0,2040 Grm. Substanz gaben 0,3340 Grm. Kohlensäure = 0,0911 Grm. C = 44,66 % und 0,0892 Grm. Wasser = 0,0091 Grm. H = 4,85 % H.

2. 0,0970 Grm. Substanz gaben bei 14° und 760 Mm. B. 10,8 Ccm. Stickstoff = 13,10 % N.

3. 0,1814 Grm. Substanz gaben 0,1982 Grm. Baryumsulfat = 0,02722 Grm. S = 15,00 % S.

---

[1]) Ber. **23**, 6. 912.

[2]) Beilstein, 2. Aufl. **1**, 356. Carius giebt den Siedep. 150°—153° an, Nithack 160°—161°.

Berechnet für $C_6H_5\langle^{CONH_2}_{NHSO_2CH_3}$:			Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_8	96	44,86 %	44,66	—	—
H_{10}	10	4,67 „	4,85	—	—
N_2	28	13,08 „	—	13,10	—
S	32	14,95 „	—	—	15,0
O_3	48	22,43 „	—	—	—
	214	99,99 %			

Analog dem Benzolsulfon-o-Amidobenzamid wurden auch mit dem Methylsulfon-o-Amidobenzamid Versuche gemacht, die Anhydroverbindung darzustellen. Alle erwähnten Wasser abspaltenden Mittel wurden auch hier angewandt. Dieselben erwiesen sich aber sämmtlich, auch hier Phosphorpentachlorid, erfolglos. Phosphorpentachlorid erzeugte, wie bei den Methylderivaten vom Benzolsulfon-o-Amidobenzamid, ein braunes, amorphes Pulver, aus welchem sich nichts isoliren liess.

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf o-Amidobenzamid.

Molekulare Mengen beider Substanzen wurden in einem Kolben, entweder direct, oder in wasserfreiem Aether suspendirt, zusammengebracht. Die Reaction trat bei gewöhnlicher Temperatur ein, wobei ganz genau das Entweichen schwefliger Säure wahrgenommen werden konnte. Sobald die Reaction vollendet war, wurde das Rohprodukt mit Wasser ausgewaschen und der Rückstand aus heissem Benzol umkrystallisirt. Im Filtrat blieben nach dem Verdunsten schwach schmutzig gelb gefärbte Nadeln zurück, welche bei 175°—176° ihren Schmelzpunkt haben. Qualitative Analysen ergaben, dass das Produkt nicht schwefelhaltig, sondern chlorhaltig war.

Analysen:

1. 0,1880 Grm. Substanz gaben 0,2626 Grm. Chlorsilber = 34,52 % Cl.

2. 0,2404 Grm. Substanz gaben bei 10° und 752 Mm. Druck 28 Ccm. Stickstoff, entsprechend 13,79 % N.

3. 0,1430 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,2134 Grm. Kohlensäure und 0,0422 Grm. Wasser, entsprechend 40,70 % C und 3,28 % H.

4. 0,2270 Grm. Substanz lieferten 0,3428 Grm. Kohlensäure und 0,0606 Grm. Wasser, entsprechend 41,10 % C und 2,96 % H.

		Berechnet für $C_7H_6Cl_2N_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C_7	84	40,98 %	—	—	40,70	41,10
H_6	6	2,93 „	—	—	3,28	2,96
Cl_2	71	34,63 „	34,52	—	—	—
N_2	28	13,66 „	—	13,79	—	—
O	16	7,80 „	—	—	—	—
	205	100,00 %				

Den Analysen zufolge liegt also ein Dichloranthranilamid vor.

Um die Stellung der Chloratome zu ermitteln, wurde der Körper durch Erhitzen mit Kalilauge verseift. Auf Zusatz von Essigsäure schied sich ein weisser, krystallinischer Körper ab, der abgepresst und getrocknet bei 223°—225° unter Zersetzung schmilzt.

Eine von Dorsch[1]) dargestellte Dichloranthranilsäure:

$$C_6H_2Cl_2\begin{cases}COOH\\NH_2\end{cases}$$

hat den Schmelzpunkt 222°—224°. Ich glaube wohl berechtigt zu sein, wenn ich annehme, beide Säuren seien identisch. Das von Dorsch[2]) dargestellte Amid der Dichlorisatosäure schmilzt bei 284° unter Zersetzung. Die Darstellung meines Dichloranthranilamids aus o-Amidobenzamid und Sulfurylchlorid ist zu wiederholten Malen und zu verschiedenen Zeiten geschehen. Ich nehme an, dass bei der Schmelzpunktsangabe von Dorsch ein Irrthum vorliegt. Später glaubte ich, den Fehler darin gefunden zu haben, dass Dorsch als Lösungsmittel ein Gemisch von Alkohol und Aceton angewandt hatte, während das von mir dargestellte Dichloranthranilamid aus Benzol umkrystallisirt war. Ich stellte deshalb einen kleinen Versuch mit dem von Dorsch angegebenen Lösungsmittel an, es schieden sich aber im Filtrat dieselben Nadeln vom Schmelzp. 175°—176° wieder aus.

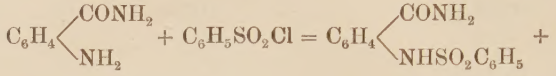
Die Constitution des Dichloranthranilamids ist also folgende:

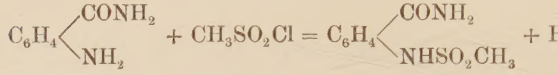
$$C_6H_2Cl_2\begin{cases}CONH_2\\NH_2\end{cases}.$$

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **33**, 524. [2]) Das.

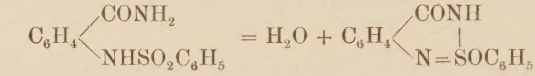
Zusammenstellung der Resultate.

1. o-Amidobenzamid geht mit Sulfonsäurechloriden der aromatischen, sowie mit denen der Fettreihe Verbindungen ein.





2. Benzolsulfon-o-Amidobenzamid spaltet, analog den von Weddige und Körner dargestellten Carbonsäurederivaten des o-Amidobenzamids, Wasser ab.



3. Die Methylderivate des Benzolsulfon-o-Amidobenzamids spalten kein Wasser ab, nehmen im Gegentheil, aus der Anhydroverbindung dargestellt, wieder ein Molekül Wasser auf.

4. Methylsulfon-o Amidobenzamid spaltet kein Wasser ab.

5. Sulfurylchlorid wirkt auf o-Amidobenzamid chlorirend.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Herren Professoren Dr. E. v. Meyer und Dr. Weddige zu Leipzig ausgeführt.

Möge es mir auch an dieser Stelle gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Prof. Dr. Weddige für seine stets bereitwillige Unterstützung mit Rath und That meinen wärmsten Dank zu sagen.